

土壤对磷的吸持特性及其与土壤供磷指标之间的关系

何振立 朱祖祥 袁可能 黄昌勇

(浙江农业大学土壤农化系)

摘要

本试验测定了浙江省几种代表性土壤对磷的等温吸持特性。实测值与 Freundlich、Langmuir、两项式 Langmuir 和 Temkin 方程都很符合,相关系数变化范围在 0.919—0.999 之间,都达到极显著水平。其中以简单 Langmuir 等温式与本实验资料最为吻合。

从 Langmuir 方程得到的土壤吸持特性值 ($k \times q_m$) 被认为与土壤供磷特性有关。几种供试样品的 ($k \times q_m$) 值是: 针铁矿 21100 > 黄筋泥 4218 > 黄筋泥田 991 > 青紫泥 798 > 粉泥田 660 > 高岭石 485 > 老黄筋泥田 423 > 泥质田 298。根据土壤吸持特性值以田菁进行盆栽试验来估算作物磷肥需要量,结果表明,供磷强度 0.3 ppm P 基本能满足田菁早期生长的需要。为使不同土壤达到相同的供磷强度, ($k \times q_m$) 值大的土壤要求更高的有效磷值。供试土壤的几种磷素指标: E 值、Bray 1-P 值和 (NaOH-Na₂C₂O₄) 法值对 ($k \times q_m$) 值的变化比较敏感,而 EDTA-P 和 Olsen-P 指标对 ($k \times q_m$) 值的变化较为迟钝。

磷在土壤固、液相之间的分配特性,常用吸附等温曲线表征^[1,2]。在常用的 Freundlich、Langmuir 和 Temkin 等吸附等温式中,Langmuir 等温式应用最为广泛。Langmuir 方程的最大优点是能够获得某些反映土壤吸附特性的参数,可用以计算吸附的强度 (k) 与饱和吸附量 (q_m)。这有助于了解土壤对磷吸附反应的机理。

Langmuir 吸附等温线可以在一定程度上反映强度因素 (I) 与容量因素 (Q) 的相互关系,故可从等温线求出平衡溶液中磷的浓度 (C) 与其相应的固相活性磷储量 (q) 之间的关系,由此可获得土壤的缓冲容量 (dq/dc)。由于土壤对磷的吸附可能存在着不同能量水平的吸附位,所以 Langmuir 方程的表达有时由两项或两项以上的直线所组成^[2,3]。

本试验以不同的吸附等温式验证浙江省几种代表性土壤的吸附特性,并以 Langmuir 吸附模式探讨这几种土壤的磷吸持特性及其与土壤供磷指标之间的关系。

一、试验材料与方法

供试土壤为浙江 6 个代表性土种(编号为 3,4,5,6,7,8)。此外还采用了自然产的高岭石(编号为 2)和实验室制备的针铁矿(编号为 1)作为对照。土壤基本性质见表 1。

1) 王光火、朱祖祥、袁可能, 1981: 浙江省红壤对磷的等温吸附研究。浙江农业大学硕士论文集。

表 1 供试土壤样品主要理化性质
Table 1 Some chemical properties of soils

土壤 Soils	样品 号 No.	pH		有机质 (%) Organic matter	全磷 (%) Total Phos- phorus	交换量 (me/ 100g土) CEC	盐基饱 和度 (%) Base Satur- ation	粘粒量 (%) Clay Cont- ent	E 值* (ppm) E Value	Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ (%)		Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ (%)		比表面 积 (m ² /g) Speci- fic area	矿物组成 Mineral Composi- tion	
		H ₂ O	KCl							Extracted by Tamm reagent	Extracted by DCB reagent					
旱地	黄筋泥	3	5.10	3.90	1.25	0.088	8.69	41.5	50	11.4	1.81	10.0	31.9	15.0	83.3	高岭、伊 利、蒙脱
水稻 土	黄筋 泥田	4	5.67	4.50	2.05	0.097	5.57	82.2	38	22.2	2.28	8.00	24.1	13.6	61.1	高岭、伊 利、蒙脱
	老黄筋 泥田	5	5.32	4.00	2.55	0.14	8.96	76.4	32	—	—	—	—	37.0	高岭、伊 利、蒙脱	
	青紫泥	6	5.70	4.68	3.46	0.12	16.3	86.0	33	30.8	9.63	3.64	16.9	4.09	74.1	高岭、伊 利、蒙脱
	粉泥田	7	5.40	4.38	3.52	0.13	10.9	80.0	32	20.7	7.94	4.15	9.12	4.25	72.5	高岭、伊 利、蒙脱
	泥质田	8	7.40	6.55	3.45	0.14	15.6	99.0	20	20.2	5.31	4.28	12.2	4.79	59.5	高岭、伊 利、蒙脱

* E 值: 同位素交换性磷。

土壤对磷吸附等温线的测定: 称取风干土样(过 35 目筛)重 2,500 克,若干份,置于 125 毫升的有盖塑料离心管中,分别加入含有 0,5,10,15,20,25,30 ppm P 的 0.02 M KCl 溶液 (pH 7.0)各 50 毫升, 25°C 恒温下间歇震荡, 24 小时后离心, 取清液用钼锑抗比色法测定磷的浓度。根据平衡前后溶液中磷浓度之差计算出磷吸附量。

温室盆栽试验: 称取 4 种供试土壤(黄筋泥、黄筋泥田、青紫泥和泥质田)的表土(过 2.5 毫米筛)各 1.5 公斤,置于盆钵中。每种土壤设 6 个磷肥等级, 分别相当于磷平衡浓度为 0.1,0.2,0.3,0.4,0.5 和 0.6 ppm P 时的土壤吸持磷量(见表 5), 同时设一不施磷肥的对照。且各配入适量的 N 和 K 肥, 重复 3 次。每盆内均匀播入田菁种子, 各 4 株。45 天后收割地上部分, 60°C 烘干后称重, 用 H₂SO₄-H₂O₂ 法测定植株磷。同时取土样, 风干、过筛后测定 Olsen-P、Bray1-P (NaOH-Na₂C₂O₄)-P、EDTA-P 和 E 值(同位素交换性磷)。

二、结果与讨论

(一) 吸附等温曲线与吸附方程式的关系

6 种土壤的吸附等温曲线见图 1。其图形与高岭石和针铁矿纯胶体的吸附等温曲线基本一致, 但其吸附量远低于针铁矿, 而与高岭石相近。6 种土壤中以黄筋泥吸磷能力最强, 其余几种水稻土间差异甚小。

供试样品的吸附性能与 4 种吸附模式都很吻合(表 2), 全部相关系数都达到极显著水平。且以简单的 Langmuir 方程吻合性最好。其中两项式 Langmuir 方程所以不及简单 Langmuir 方程, 可能与本试验采用较低磷浓度处理有关。因为在磷浓度较低条件下, 吸附一般只限于能级无明显差异的吸附位上进行。在本试验中, 据最优化计算(表 2), 只有几种吸磷量较小, 吸附饱和度较高的土壤, 例如老黄筋泥田和泥质田, 才有可能涉及具有较低能级的另一种吸附位的吸持。因此这两种土壤之两项式 Langmuir 方程的理论值

表2 供试样品的吸附实验值对4种吸附模式的适合性
Table 2 Description of phosphate sorption on soil and soil Materials

供试样品 Samples	吸 附 模 式 Models			
	Freundlich 方程 Freundlich equation	Temkin 方程 Temkin equation	Langmuir 方程 Langmuir equation	二元 Langmuir 方程 The two-surface Langmuir equation
No. 1 (针铁矿)	$-\ln q = \ln k + n \ln c$ $y = 2.13 + 0.234x$	$q = q_m \frac{RT}{k} \ln Ac$ $y = 27.7 + 12.7x$	$\frac{c}{q} = \frac{c}{q_m} + \frac{1}{kq_m}$ $y = 4.75 \times 10^{-3} + 5.4 \times 10^{-4}x$	$q = \frac{k'q_{mc}}{1+k'c} + \frac{k''q_{m'c}}{1+k''c}$ $y = \frac{6.87 \times 1720x}{1+5.87x} + \frac{0.22 \times 191x}{1+0.22x}$
No. 3 (黄筋泥)	$y = 1.01 + 0.340x$	$y = 0.43 + 0.98x$	$y = 2.37 \times 10^{-4} + 0.00165x$	$y = \frac{22 \times 236x}{1+22x} + \frac{0.72 \times 365x}{1+0.72x}$
No. 4 (黄筋泥田)	$y = 0.990 + 0.220x$	$y = 0.60 + 0.50x$	$y = 0.001 + 0.00231x$	$y = \frac{32 \times 353x}{1+32x} + \frac{0.023 \times 1020x}{1+0.023x}$
No. 2 (高岭石)	$y = 0.97 + 0.220x$	$y = 0.42 + 0.49x$	$y = 0.0021 + 0.0023x$	$y = \frac{72 \times 175x}{1+72x} + \frac{0.13 + 432x}{1+0.73x}$
No. 6 (青紫泥)	$y = 0.98 + 0.220x$	$y = 0.50 + 0.49x$	$y = 0.0013 + 0.0024x$	$y = \frac{56 \times 195x}{1+56x} + \frac{0.24 \times 293x}{1+0.24x}$
No. 7 (粉泥田)	$y = 0.92 + 0.260x$	$y = 0.08 + 0.58x$	$y = 0.0015 + 0.0024x$	$y = \frac{21 \times 192x}{1+21x} + \frac{0.21 \times 324x}{1+0.21x}$
No. 5 (老黄筋泥田)	$y = 0.94 + 0.180x$	$y = 0.40 + 0.36x$	$y = 0.0024 + 0.0031x$	$y = \frac{86 \times 129x}{1+86x} + \frac{0.27 \times 230x}{1+0.27x}$
No. 8 (泥质田)	$y = 0.84 + 0.260x$	$y = -0.54 + 0.50x$	$y = 0.0034 + 0.003x$	$y = \frac{7.60 \times 164x}{1+7.60x} + \frac{0.11 \times 262x}{1+0.11x}$

r^{**} 表示相关性达极显著水平(1%); S: 误差总平方和 $S = \sum_{i=1}^n (q_i - q_c)^2$

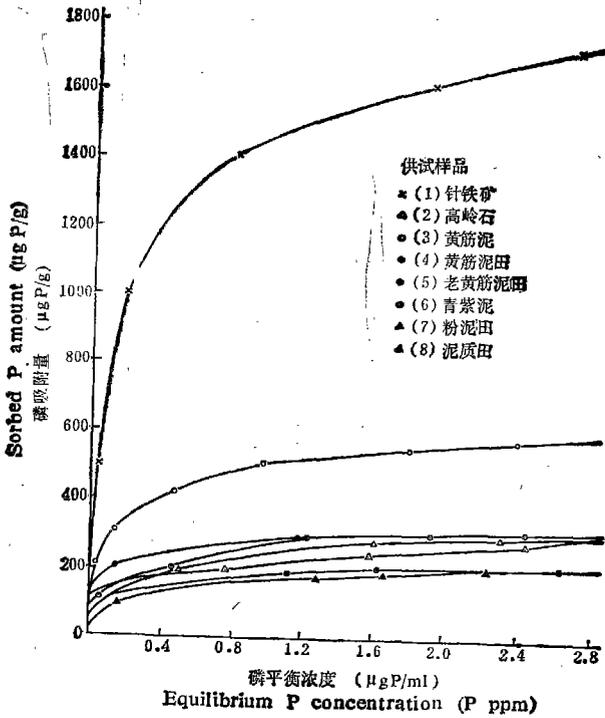


图1 供试样品等温吸附曲线

Fig. 1 Adsorption isotherm of phosphate

和实测值之差(误差平方和 S) 接近消失。

(二) 土壤对磷的吸持特性值及其与土壤性质的关系

Langmuir 方程式中的一些参数可反映土壤的某些吸附特性。若对 Langmuir 方程 $q = q_m \frac{kc}{1+kc}$ 微分并求其极限得: $\lim_{c \rightarrow 0} (dq/dc) = k \times q_m$, Holford (1979)^[4] 曾称

$k \times q_m$ 值为土壤对磷的吸持性值。它可以作为土壤对磷的吸持性的特征参数, 综合反映土壤吸持磷的强度因素和容量因素。故可作为一项判断土壤供磷特性的综合指标。供磷强度相近的土壤, $k \times q_m$ 值大者意味着有效磷贮量多, 因而土壤向作物提供的有效磷就多。但另一方面若土壤间的吸持磷量相近, 则 $k \times q_m$ 值大者, 其吸着磷所处能态较低, 因而其供磷强度就较小, 几种供试样品的 $k \times q_m$ 值见表 3。供试土壤的吸持性值大小依次为: 黄筋泥 > 黄筋泥田 > 青紫泥 > 粉泥田 > 老黄筋泥田 > 泥质田。可以推论土壤吸磷能力将会按同样顺序递减。如要维持相同的供磷强度, 则黄筋泥所需的磷肥将是泥质田的十多倍。同理, 当达到相同供磷强度时, 前者磷的库贮量大于后者。

土壤吸持性值与土壤某些性质的关系(见表 4) 其中以土壤的交换性酸与土壤吸持性的关系最为密切。

(三) 土壤吸持性值与土壤供磷指标的关系

若已知作物最适的供磷强度, 即吸附平衡溶液中磷的浓度 (c), 则可以由 Q/I 的等温曲线及其缓冲容量 (dq/dc) 求得保持这一供应强度所需的磷肥施用量。换言之, 可

表 3 供试样品的磷吸附特性

Table 3 Phosphate adsorption properties of different samples (calculated from Langmuir equation)

供试样品 Samples	吸 附 特 性 Properties			
	平衡常数 k 值 k value	ΔG_r° (kw/mol.)	磷饱和和吸附量 q_m ($\mu\text{gP/g}$) Adsorption maximum	土壤吸持性 Sorptionity value($k \times q_m$)
No. 1	11.4	-31.7	1850	21100
No. 3	6.96	-30.4	606	4218
No. 4	2.30	-27.7	431	991
No. 2	1.09	-25.8	445	485
No. 6	1.90	-27.1	420	798
No. 7	1.55	-26.8	426	660
No. 5	1.31	-26.3	323	423
No. 8	0.884	-25.3	337	298

$$* \Delta G_r^{\circ} = -RT \ln k_m = -5.706 \log(k \times 31000) \quad (T = 298.2^{\circ}\text{K})$$

表 4 土壤吸持性与某些土壤性状的相关系数 (r)Table 4 Correlation Coefficients (r) of Sorptivity With Some Properties of Soils

土壤因素 Properties	盐基饱和度 (%) Base saturation	交换性酸 (me/100g土) Exch. acid	粘粒含量 (%) Clay content	土壤有机质 (%) Organic matter	土壤全磷 (P%) Total	游离铁 Fe_2O_3 (%) Free Fe	游离铝 Al_2O_3 (%) Free Al
土壤吸持性值 $k \times q_m$ value	-0.914**	0.12 *	0.870*	-0.794*	-0.79*	0.83	0.75

** 1%显著水平; * 5%显著水平。

表 5 不同土壤供磷强度下田菁生物产量差异显著性分析

Table 5 Significance of yield increase of sesbania with increasing P intensity of soil solution

供磷强度 (ppm P) Intensity	土壤 3 No. 3			土壤 4 No. 4			土壤 6 No. 6			土壤 8 No. 8		
	施磷量 (Pg/pot) P rate	平均产量 (Pg/pot) Average yield	差异显著性* Significance									
0.6	0.733	2.34	A	0.375	4.06	A	0.336	3.99	A	0.175	3.14	A
0.5	0.704	2.20	A	0.346	4.04	A	0.306	4.10	A	0.155	3.08	A
0.4	0.669	2.14	A	0.310	3.69	A	0.273	3.95	A	0.132	2.93	A
0.3	0.615	2.07	A	0.264	3.18	A	0.229	3.65	A	0.106	2.69	A
0.2	0.529	1.61	B	0.203	2.30	B	0.174	3.23	B	0.076	2.24	B
0.1	0.373	1.32	C	0.121	1.43	C	0.101	1.52	C	0.042	1.62	C
ck	0.000	0.664	D	0.000	0.81	D	0.000	0.738	D	0.000	0.852	D

* 不同字母表示处理间产量差异达 1%极显著水平。

以根据土壤吸持性的大小施肥,使土壤达到一定的吸磷饱和度,以获得作物生长所需的供磷强度。温室栽培田菁的试验结果表明,当土壤供磷强度低于 0.3 ppm P 时,随着土壤供

磷强度提高, 4 种土壤上田菁干物质产量的增加都达到极显著水平; 而高于此值时, 尽管提高土壤供磷强度, 增产都不显著(表 5)。还从图 2 可看出, 当土壤供磷强度为 0.3 ppm P 时, 4 种土壤的田菁干物质其相对产量都已达到 90% 左右。故从经济施肥角度看, 0.3 ppm P 似乎可作为田菁早期生长的临界供磷强度指标。据植株全磷含量分析也得到同样结果。当田菁干物质的相对产量达到 90% 时, 4 种土壤的植株全磷含量都在 0.36% P 左右(图 3)。可见, 土壤供磷强度指标与植株全磷指标基本符合。本项试验结果的供磷强度指标虽仅适用田菁, 但近年来的研究表明^[5,6], 对于大多数旱地作物来说, 土壤溶液中最适宜的供磷强度大约在 0.2—0.3 ppm P 之间。当某些作物所需的供磷强度确定下来后, 就可以通过吸附等温线和吸持性值估算各种土壤的作物需磷量。尽管这一方法有其局限性, 如光照、温度以及磷肥

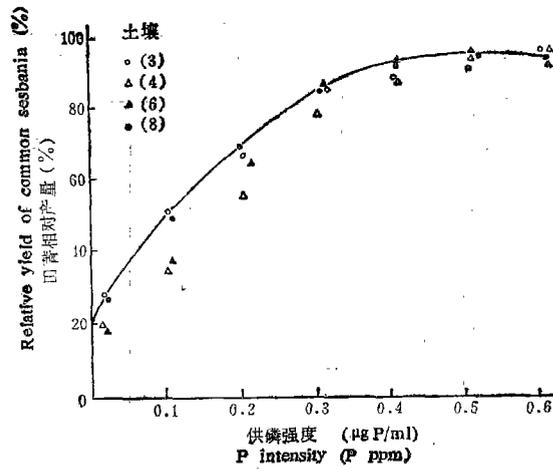


图 2 4 种土壤供磷强度与田菁相对产量的关系
Fig. 2 Relationship between yield and P intensity on four soils

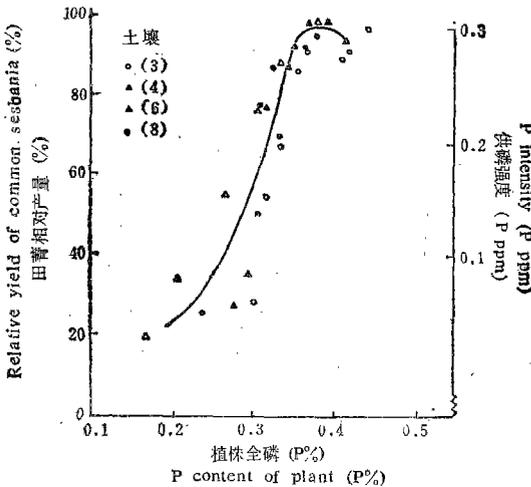


图 3 土壤供磷强度, 植株全磷与生物相对产量之间的关系
Fig. 3 Relationships between yield, P content of plant and P intensity

在土壤中分布不均匀等都会影响临界强度指标^[6], 但根据吸附等温线估算施肥量, 由于考虑了土壤的吸持特性, 着重强调土壤中磷的能量水平或化学位的一致性, 故它所确定的强度指标在生产应用上有可能不受土壤类型限制的优越性^[6]。

与此相反, 各种化学提取剂所测得的磷值仅仅只能反映土壤中有效磷的数量关系, 而不能反映土壤中磷的能态。对于性质差异大的土壤, 有效磷指标往往难于解释作物对磷肥的不同效应。由表 6 可知用 4 种常用化学方法 (olsen 法、Bray 1 法、EDTA 法和 NaOH-Na₂C₂O₄ 法) 提取的盆栽土壤之有效磷量和 E 值。它不仅揭示

了各种提取剂在同一土壤上提取效果差异悬殊, 而且表明同一提取剂在不同土壤上提取效率差异也极大。例如在供磷强度为 0.3 ppm P 的不同土壤间, 黄筋泥用 Bray 1 法可提取磷达 97.2 ppm, 而青紫泥只有 11.4 ppm, 两者差九倍左右。可见用化学试剂提取的土壤有效磷量对于 $k \times q_m$ 值相差大的土壤间是难以反映其磷的有效性的。

表 6 在一定供磷强度下几种化学方法测得 4 种盆栽土壤有效磷值的比较
Table 6 Available P determined by several methods at given P intensity

土壤 Soil	方 法 Methods	供 磷 强 度 Intensity (ppm P)						
		ck	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
No. 3	Bray ₁ -P	10.9	33.4	62.3	97.2	152	189	247
	E value	11.4	36.4	40.1	59.8	88.1	123	121
	Olsen-P	7.3	23.1	37.8	52.9	71.2	97.5	113
	EDTA-P	6.0	12.7	20.5	35.6	43.4	55.2	67.0
	NaOH Na ₂ C ₂ O ₄ -P	33.0	52.8	76.6	105	127	147	172
No. 4	Bray ₁ -P	12.3	21.1	39.3	55.8	72.9	99.7	110
	E value	22.2	41.4	67.1	70.6	72.1	74.7	77.5
	Olsen-P	7.5	24.7	33.1	45.4	61.0	70.1	81.0
	EDTA-P	8.0	23.0	31.0	36.3	49.7	61.1	69.8
	NaOH Na ₂ C ₂ O ₄ -P	31.5	45.2	55.3	70.6	82.0	94.1	104
No. 6	Bray ₁ -P	4.3	6.9	10.7	11.4	13.5	15.0	17.3
	E value	30.8	39.9	44.6	45.4	44.7	44.7	45.5
	Olsen-P	11.4	28.3	33.2	40.9	50.6	57.1	64.7
	EDTA-P	11.8	23.1	37.8	52.9	71.2	97.5	113
	NaOH Na ₂ C ₂ O ₄ -P	61.8	89.2	117	151	178	227	260
No. 8	Bray ₁ -P	9.3	12.7	14.4	19.2	21	22.7	27.9
	E value	20.2	25.2	28.2	32.4	36.6	39.6	43.9
	Olsen-P	15.0	37.2	45.8	49.9	57.9	66.1	71.5
	EDTA-P	25.0	29.6	40.3	41.6	49.9	52.4	61.0
	NaOH Na ₂ C ₂ O ₄ -P	44.2	62.0	78.5	88.5	96.7	107	117

参 考 文 献

- [1] Sibbesen, E. 1981: Some new equations to describe phosphate sorption by soils. *J. Soil Sci.*, 32: 67--70.
 [2] Syers, J. K. et al. 1973: Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir adsorption equation. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.* 37: 358--363.
 [3] Holford, I. R. C. 1974: A Langmuir two-surface equation as a model for phosphate adsorption by soils. *J. Soil Sci.*, 25: 242--255.
 [4] Holford, I. R. C. 1979: Evaluation of soil phosphate buffering indices. *Aust. J. Soil Res.*, 17: 495--504.
 [5] Parfitt, R. L. 1978: Anion adsorption by soil and soil materials. *Adv. in Agron.*, 30: 1--50.
 [6] Fox, R. L. 1978: Comparative external P requirements of plant growing in tropical soils. *Int. Congr. Soil Sci. Trans.* 10th 4: 432--439.

POTENTIAL PHOSPHATE SORPTIVITY VALUE FROM LANGMUIR EQUATION AND ITS APPLICATION FOR PHOSPHATE FERTILIZER RECOMMENDATION

He Zhengli, Zhu Zuxiang, Yuan Keneng and Wang Changyong

(Zhejiang Agricultural University, Hangzhou, China)

Summary

Some isothermal phosphate sorption curves were determined on typical soils in Zhejiang province of China. Most of the soil samples are paddy soils derived from different parent materials. The isothermal phosphate sorption data obtained all fitted very well with Freundlich, Temkin, Langmuir's conventional as well as its two-site-adsorption equations, and the conventional Langmuir equation seemed to be the best fitted model.

The parameters in the conventional Langmuir equation, namely the adsorption maximum (q_m) and the constant (k) related to the bonding energy as well as their product, $k \times q_m$ can be used as a comprehensive index to characterize the potential phosphate sorptivity of the soil. In the present study the $k \times q_m$ values of the soil samples tested were found to be 2100 for goethite, 425—990 for paddy soils developed on red earth, and 4219 for upland red earth. With regard to the textural variation of the paddy soils $k \times q_m$ value for sandy loam was 297, for silt loam, 658 and clayey soil with stagnating water regime, up to 800.

Pot experiment of common sesbania in greenhouse using the potential phosphate sorptivity as an indices to guide phosphate fertilizer recommendation for different soils showed that the optimum equilibrium P cocentration for the growth of common sesbania was 0.3 ppm P.

P concentration in soil solution was a better index for crop nutrition than labile-P measured by E-value, Olsen's method, Bray I method, EDTA method and NaOH-Na₂C₂O₄ method.

新书出版消息

《江西红壤》一书是中国科学院南京土壤研究所和江西省红壤研究所协作，编写成的一本约 80 万字的科研专著。由赵其国、谢为民等为主编，李庆逵教授写了序。该书在论述江西土壤的成土条件、过程、分类及各类土壤特性基础上，着重探讨红壤的肥力特征与演变，改良利用方式和途径，土壤资源的质量评价和数量统计等。全书图文并茂，数据、图片丰富，具有较高的理论水平和实用价值。可供农、林、牧生产单位，管理部门及科研、教学等部门专业人员参考。

该书于 1988 年 5 月由江西科技出版社出版，定价 7.90 元，另加邮费 0.40 元。欲购者寄款至江西省进贤县省红壤所谢为民处，收款后即寄书和报销凭证。